



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 235 725
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87102571.4

(51) Int. Cl.1: C 07 D 401/06, C 07 D 417/06,
C 07 D 403/06, C 07 D 277/32,
C 07 D 413/06, A 01 N 43/50,
A 01 N 43/78, A 01 N 43/60,
A 01 N 43/40, A 01 N 43/56,
A 01 N 43/76

(22) Anmeldetag: 24.02.87

(30) Priorität: 07.03.86 JP 48629/86

(71) Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku,
Tokyo 103 (JP)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.87
Patentblatt 87/37

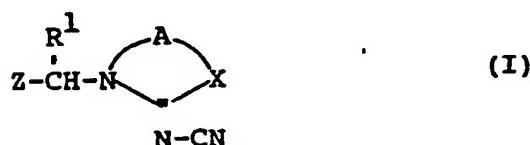
(72) Erfinder: Shiokawa, Kozo, 210-6 Shukugawara Tama-ku,
Kawasaki-shi Kanagawa-ken (JP)
Erfinder: Tsuboi, Shinichi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi
Tokyo (JP)
Erfinder: Kagabu, Shinzo, 1768-Sagiyama, Gifu-chi
Gifu-ken (JP)
Erfinder: Sasaki, Shoko, 1-7-3, Higashi-Hirayama,
Hino-shi Tokyo (JP)
Erfinder: Moriya, Koichi, 39-15, Namiki-cho, Hachioji-shi
Tokyo (JP)
Erfinder: Hattori, Yumi, 598, Kobiki-cho, Hachioji-shi
Tokyo (JP)

(24) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR
IT LI NL

(74) Vertreter: Ernst, Hilmar, Dr. et al, Bayer AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung,
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk (DE)

(54) Neue heterocyclische Verbindungen.

(57) Es werden neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.

Die oben bezeichneten neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I) weisen sehr stark ausgeprägte Eigenschaften auf.

bereitgestellt, in der
R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann,
oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,
X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe

$\begin{array}{c} | \\ -N-R^2 \text{ oder } -CH-R^3 \end{array}$

bezeichnet, worin
R² ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und

R³ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und

EP O 235 725 A2

- 1 -

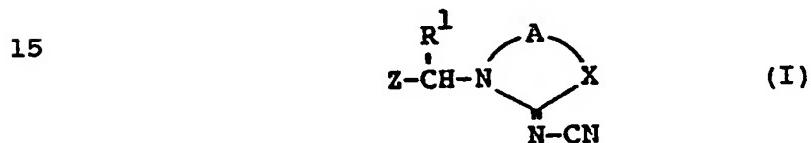
Er-hei
(I)

Neue heterocyclische Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

5 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte cycloimino-substituierte heterocyclische Verbindungen als Zwischenprodukte für fungizide, antidiabetische, viruzide, tranquilisierende oder diuretische aktive Substanzen (siehe die DE-OS 2 205 745) und auch als Antiulcus-Mittel (siehe 10 die DE-OS 3 409 801) verwendbar sind.

Es wurden nun neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



20 gefunden, in der
R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,

- x ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe
 $-N^1-R^2$ oder $-CH^1-R^3$ bezeichnet, worin
 5 R^2 ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls
 substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine
 Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
 R³ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe
 bezeichnet, und
- z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedri-
 10 ge heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus
 Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausge-
 wählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenen-
 falls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe be-
 zeichnet.
- 15 Die Verbindungen der Formel (I) werden mit Hilfe eines
 Verfahrens erhalten, bei dem

a) Verbindungen der Formel (II)

20



25

in der A und X die angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Verbindungen der Formel (III)

30

in der R¹ und Z die oben angegebenen Bedeutungen
 haben und M¹ für ein Halogen-Atom oder die Gruppe
 $-OSO_2-M^2$ steht, in der M² eine niedere Alkyl-Gruppe
 oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,

35

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden oder,

- 5 b) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe $-\overset{\cdot}{N}-R^4$ bezeichnet, in der R^4 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, die substituiert sein kann, eine Alkenyl-Gruppe oder eine Alkinyl-Gruppe steht, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IV) X durch das Symbol X^1 ersetzt ist,

10 Verbindungen der Formel (IV)



15

in der R^1 , A, Z und x^1 die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)

20



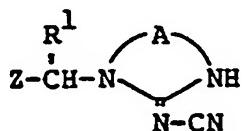
- 25 in der R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder zwei R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

30 in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden oder,

c) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) die Gruppe $\text{-N}^{\text{+}}\text{R}^2$ bezeichnet, in der R^2 für eine Acyl-Gruppe steht, die substituiert sein kann, wobei in diesem

Fall in der nachstehenden Formel (VI) R^2 durch das
Symbol R^5 ersetzt ist,
Verbindungen der Formel (Ib)

5



(Ib)

10

in der R^1 , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen
haben, mit Verbindungen der Formel (VI)

R^5 -Hal

(VI)

15

in der R^5 die oben angegebene Bedeutung hat und Hal
ein Halogen-Atom bezeichnet,
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und einer Base
umgesetzt werden.

20

Die neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I)
zeigen starke insektizide Eigenschaften.

25

Überraschenderweise zeigen die neuen heterocyclischen
Verbindungen gemäß der Erfindung eine wesentlich größere
insektizide Wirkung als diejenigen, die aus dem oben
angeführten Stand der Technik bekannt sind, und insbeson-
dere entfalten die Verbindungen eine außerordentlich stark
überlegene Wirksamkeit als Insektizide gegen stechende
und saugende Insekten, wie sie typisch durch Insekten der
30 Gattung Hemiptera repräsentiert werden, etwa durch Blatt-
läuse, Laternenträger, Wanzen und Heuschrecken, die in-
folge einer Langzeit-Anwendung Resistenz gegen Organo-
phosphat- und Carbamat-Insektizide erworben haben.

30

35

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen diejenigen, in denen R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

5 A eine Ethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet,

X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe -N-R² oder -CH-R³ bezeichnet, worin

10 R² ein Wasserstoff-Atom, eine C₁-C₄-Alkyl-Gruppe, die durch einen aus Halogenen, C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen, C₁-C₄-Alkylthio-Gruppen und Cyano ausgewählten Substituenten substituiert sein kann, eine C₂-C₄-Alkenyl-Gruppe, eine C₂-C₄-Alkinyl-Gruppe, eine Pyridylmethyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Benzyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Formyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit 1 bis 20 2-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, die durch Halogen substituiert sein kann, eine Phenylcarbonyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Alkoxy- oder Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit 1 bis 25 4-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, eine Phenoxy carbonyl-Gruppe, eine C₁-C₄-Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch Halogen substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet und

30 R³ ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, und

Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei oder drei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder

eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus Halogen-Atomen, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

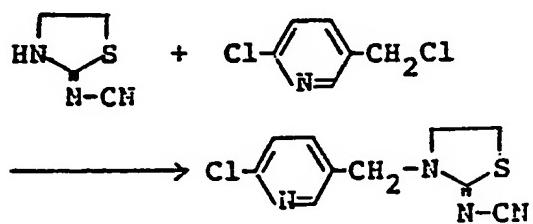
Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen
15 R¹ ein Wasserstoff-Atom bezeichnet,
A eine Ethylen- oder Trimethylen-Gruppe bezeichnet,
X ein Schwefel-Atom oder die Gruppe -NH bezeichnet und
Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die
20 zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus dem Fluor-Atom, dem
25 Chlor-Atom, dem Brom-Atom, der Methyl-Gruppe, der Methoxy-Gruppe, der Methylthio-Gruppe, der Trifluoromethyl-Gruppe, der Trifluoromethoxy-Gruppe, der Methylsulfonyl-Gruppe, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert
30 sind.
Die 3-Pyridyl-Gruppe in der Definition von Z ist mit 5-Pyridyl strukturell synonym.

Zu speziellen Beispielen der Verbindungen der Formel (I)
35 gemäß der vorliegenden Erfindung zählen insbesondere

- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,
1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-
pyrimidin,
- 5 1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-
pyrimidin,
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,
- 10 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-2H-
1,3-thiazin,
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,
- 15 1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin
und
1-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl)-2-cyanoiminothiazolidin.

Wenn in dem Verfahren a) zur Herstellung der Verbindung
20 der Formel (I) 2-Nitroiminothiazolidin und 2-Chloro-5-
pyridylmethylchlorid als Ausgangsstoffe eingesetzt
werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktions-
schema dargestellt:

25



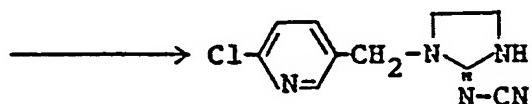
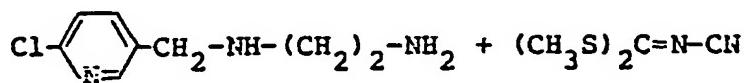
30

35

Wenn N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylenediamin und Di-
methylcyanodithiocarboximidcarbonat als Ausgangsstoffe in dem
Verfahren b) zur Herstellung der Verbindung der Formel

(I) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

5



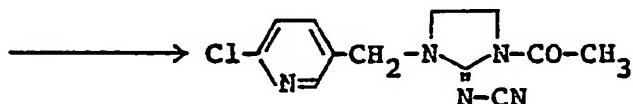
10

Wenn 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe in dem Verfahren c) zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

15



20



25

In dem Verfahren a) wird als Ausgangsverbindung der Formel (II) wie vorne definiert, eingesetzt.

30

Die Verbindungen der Formel (II) umfassen auch bekannte Verbindungen.

35

2-Cyanoiminoimidazolidin und 2-Cyanoiminotetrahydropyridin sind in J. Org. Chem., Band 38, Seiten 155-156, beschrieben und sind leicht durch die Reaktion von Dimethylcyanodithiocarbonat mit Ethylen diamin oder

Trimethylendiamin erhältlich. In gleicher Weise liefert die Umsetzung mit Ethylendiamin oder Trimethylendiamin, die mit anderen Substituenten als Acyl N-substituiert sind, das entsprechende 3-substituierte 2-Cyanoiminoimidazolidin oder 3-substituierte 2-Cyanoiminotetrahydropyridin.

Bei Einsatz von Aminoalkoholen an Stelle der Alkylen-diamine erhält man die entsprechenden Oxazolidine oder 10 Oxazin-Derivate (JP-OS 91064/1973).

2-Cyanoiminothiazolidin ist in Arch. Pharm., Band 305, Seiten 731-737, beschrieben. In gleicher Weise ergibt die Reaktion von 2-Aminopropanthiol mit Dimethylcyano-dithioimidocarbonat 15 2-Cyanoiminotetrahydro-1,3-thiazin.

2-Cyanoiminopyrrolidin ist in Khim. Farm. Zh., Band 19, Seiten 154-158, beschrieben und kann leicht durch Reaktion von 2-Methoxypyrrolin-2 und Cyanamid erhalten werden. In ähnlicher Weise wird 2-Cyanoiminopiperidin aus 20 2-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydropyridin mit Cyanamid erhalten.

In gleicher Weise sind als Ausgangsverbindungen der Formel (III) solche auf der Grundlage der obigen Definitionen für R¹, Z und M¹ zu verstehen. M¹ steht insgesondere für ein Chlor- oder Brom-Atom.

30 Die Verbindungen der Formel (III) sind in den Japanischen Patentanmeldungen 18627/1985, 18628/1985 und 106853/1985, die von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung eingereicht wurden, beschrieben. Zu speziellen Beispielen dieser vorgenannten Anmeldungen zählen
35 2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid,

- 2-Bromo-5-pyridylmethylchlorid,
2-Methyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-Chloro-5-thiazolylmethylchlorid,
2-Methyl-5-pyrazinylmethylchlorid,
5 2-Methyl-5-oxazolylmethylchlorid,
1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethylchlorid,
3-Methyl-5-isoxazolylmethylchlorid und
2-Chloro-5-pyrimidinylmethylchlorid.
- 10 In dem Verfahren b) sind als Ausgangsverbindungen der Formel (IV) solche auf der Grundlage der Definitionen für R¹, A und Z zu verstehen..
- 15 Die Verbindungen der Formel (IV) sind in den Japanischen Patentmeldungen 18627/1985, 18628/1985, 23683/1985, 106853/1985 und 219082/1985 beschrieben. Zu speziellen Beispielen zählen
- 20 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
25 N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
N-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin und
N-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin.
- 30 Andere Beispiele umfassen
2-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)aminoethanthiol,
3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)aminopropanthiol,
2-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)aminoethanthiol und
2-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)aminoethanthiol.
- 35

Die Ausgangsverbindungen der Formel (V) sind in J. Org. Chem., Band 32, Seiten 1566-1572, beschrieben.

5 Beim Verfahren c) werden die Ausgangsverbindungen der Formel (Ib) von den Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt, die mittels der Verfahren a) oder b) hergestellt werden können.

10 Die Ausgangsverbindungen der Formel (VI) sind auf dem Gebiet der organischen Chemie wohlbekannt, und spezielle Beispiele dafür umfassen Propionylchlorid, Acetylchlorid, Chloroacetylchlorid, Methylsulfonylchlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid und Methoxycarbonylchlorid.

15 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) werden geeignete Verdünnungsmittel verwendet, wobei praktisch sämtliche inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden können.

20 Zu Beispielen für die einsetzbaren Verdünnungsmittel zählen aliphatische, alicyclische oder aromatische (gegebenenfalls chlorierte) Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylool, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Di-butylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; und Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

30 Die Reaktion des Verfahrens a) kann in Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Beispiele für die Base sind

Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid und Hydroxide und Carbonate von Alkalimetallen.

Das Verfahren a) kann in einem weiten Temperaturbereich
5 durchgeführt werden, beispielsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C, vorzugsweise zwischen etwa 10 °C und etwa 80 °C. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann auch bei vermindertem Druck gearbeitet werden.

10 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) wird beispielsweise 1 Mol der Verbindungen der Formel (II) mit 1 bis etwa 1,2 Mol, vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 Mol, der Verbindungen der Formel (III) in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylformamid in Anwesenheit einer Base umgesetzt, wodurch die gewünschte Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

20 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) zählen zu den geeigneten Verdünnungsmitteln Wasser und Alkohole zusätzlich zu den für das Verfahren a) genannten Lösungsmitteln.

25 Das Verfahren b) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 0 °C und dem Siedepunkt der Reaktionsmischung, vorzugsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C. Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

30 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) wird beispielsweise 1 Mol der Verbindung der Formel (IV) mit 1 bis etwa 1,2 Mol vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 Mol, der

35

Verbindungen der Formel (V) in einem inerten Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) umgesetzt, bis die Mercaptan-Entwicklung aufhört, wodurch die gewünschte neue Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

5

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens c) können als geeignete Verdünnungsmittel die gleichen wie die oben für Verfahren a) genannten eingesetzt werden. Verfahren c) kann in 10 Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Die gleichen Alkalimetallhydride, wie sie oben für Verfahren a) genannt wurden, seien als Beispiele für die Basen erwähnt.

Das Verfahren c) kann in einem weiten Temperaturbereich 15 durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 0 °C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter Bedingungen erhöhten oder verminderten Drucks durchgeführt werden.

20 Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in Form von Salzen vorliegen, etwa als Salze anorganischer Säuren, Sulfonate, Salze organischer Säuren und Metall-Salze. Dementsprechend sind als neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) in der vorliegenden Erfindung ebenso auch die Salze dieser Verbindungen zu verstehen.

25 30 Die aktiven Verbindungen werden von Pflanzen gut vertragen, haben einen günstigen Wert der Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und lassen sich einsetzen zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft auftreten, 35 zum Schutz von Lagerprodukten und Materialien und auf dem

Gebiet der Hygiene. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species sowie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien aktiv. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

5

Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise
Oniscus asellus,
Armadillidium vulgare und
Porcellio scaber;

10

aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise
Blaniulus guttulatus;

15

aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise
Geophilus carpophagus und
Scutigera spec.;

20

aus der Klasse der Symphyla beispielsweise
Scutigerella immaculata;

25

aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise
Lepisma saccharina;

30

aus der Ordnung der Collembola beispielsweise
Onychiurus armatus;

aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise
Blatta orientalis,
Periplaneta americana,
Leucophaea maderae,
Blatella germanica,
Acheta domesticus,
Gryllotalpa spp.,
Locusta migratoria migratorioides,

35

Melanoplus differentialis und
Schistocerca gregaria;

aus der Ordnung der Dermaptera beispielsweise
Forficula auricularia,

5

aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise
Reticulitermes spp.;

10 aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise
Phylloxera vastatrix,
Pemphigus spp.,
Pediculus humanus corporis,
Haematopinus spp. und
Linognathus spp.;

15

aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise
Trichodectes spp. und
Damalinea spp.;

20

aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise
Hercinothrips femoralis und
Thrips tabaci;

25

aus der Ordnung der Heteroptera beispielsweise
Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius,
Piesma quadrata,
Cimex lectularius,
30 Rhodnius prolixus und
Triatoma spp.;

30

aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise
Aleurodes brassicae,
35 Bemisia tabaci,

- Trialeurodes vaporariorum,*
Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae,
Cryptomyzus ribis,
5 *Aphis fabae,*
Doralis pomi,
Eriosoma lanigerum,
Hyalopterus arundinis,
Macrosiphum avenae,
10 *Myzus spp.,*
Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi,
Empoasca spp.,
Euscelis bilobatus,
15 *Nephrotettix cincticeps,*
Lecanium corni,
Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
20 *Aonidiella aurantii,*
Aspidiotus hederae,
Pseudococcus spp. und
Psylla spp.;
- 25 aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise
Pectinophora gossypiella,
Bupalus piniarius,
Cheimatobia brumata,
Lithocolletis blancardella,
30 *Hyponomeuta padella,*
Plutella maculipennis,
Malacosoma neustria,
Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp.,
- 35

Bucculatrix thurberiella,
Phylloconistis citrella,
Agrotis spp.,
Euxoa spp.,
5 Feltia spp.,
Earias insulana,
Heliothis spp.,
Spodoptera exigua,
Mamestra brassicae,
10 Panolis flammea,
Prodenia litura,
Spodoptera spp.,
Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella,
15 Pieris spp.,
Chilo spp.,
Pyrausta nubilalis,
Ephestia kuehniella,
Galleria mellonella,
20 Cacoecia podana,
Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana,
Clytia ambiguella,
Homona magnanima und
25 Tortrix viridana;

aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise

Anobium punctatum,
Rhizopertha dominica,
30 Acanthoscelides obtectus,
Hylotrupes bajulus,
Agelastica alni,
Leptinotarsa decemlineata,
Phaedon cochleariae,
35 Diabrotica spp.,

Psylliodes chrysocephala,
Epilachna varivestis,
Atomaria spp.,
Oryzaephilus surinamensis,
5 Anthonomus spp.,
Sitophilus spp.,
Otiorrhynchus sulcatus,
Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis,
10 Hypera postica,
Dermestes spp.,
Trogoderma spp.,
Anthrenus spp.,
Attagenus spp.,
15 Lyctus spp.,
Meligethes aeneus,
Ptinus spp.,
Niptus hololeucus,
Gibbium psylloides,
20 Tribolium spp.,
Tenebrio molitor,
Agriotes spp.,
Conoderus spp.,
Melolontha melolontha,
25 Amphimallon solstitialis und
Costelytra zealandica;

aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise

Diprion spp.,
30 Hoplocampa spp.,
Lasius spp.,
Monomorium pharaonis und
Vespa spp.;

aus der Ordnung der Diptera beispielsweise

- Aedes spp.,
- Anopheles spp.,
- Culex spp.,
- 5 Drosophila melanogaster,
- Musca spp.,
- Fannia spp.,
- Calliphora erythrocephala,
- Lucilia spp.,
- 10 Chrysomyia spp.,
- Cuterebra spp.,
- Gastrophilus spp.,
- Hippobosca spp.,
- Stomoxys spp.,
- 15 Oestrus spp.,
- Hypoderma spp.,
- Tabanus spp.,
- Tannia spp.,
- Bibio hortulanus,
- 20 Oscinella frit,
- Phorbia spp.,
- Pegomyia hyoscamii,
- Ceratitidis capitata,
- Dacus oleae und
- 25 Tipula paludosa.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (innere und äußere Parasiten)
30 wie Insekten und Würmer wirksam.

Beispielen für solche Tierparasiten sind Insekten wie
Gastrophilus spp.,
Stomoxys spp.,

Trichodectes spp.
Rhodnius spp. und
Ctenocephalidex canis.

5 Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosol, mit der aktiven Verbindung imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren
10 Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherdosen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-
15 Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der aktiven Verbindungen mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger hauptsächlich geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie

deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

5 Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und 10 Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, 15 Atapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kiesel säure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, 20 Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokos nußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

25 Als emulgierende und/oder schaumbildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln 30 zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

35 Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat

oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung ebenfalls verwendet werden.

- 5 Es ist möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.
- 10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der aktiven Verbindung.

15 Die aktiven Verbindungen gemäß der Erfindung können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte Substanzen.

20
25
30
35 Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.

Der Gehalt der aktiven Verbindung in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

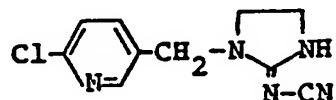
Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die aktiven Verbindungen durch eine hervorragende Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen. Es ist jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die vorliegende Erfindung in keiner Weise allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



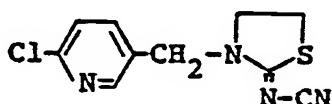
(Verbindung Nr. 5)

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylenediamin (3,7 g) und Dimethylcyanodithiocarbanilidocarbonat (1,3 g) wurden zu 50 ml Ethanol hinzugefügt, und die Mischung wurde allmählich

Nit 204

unter Röhren erwärmt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Ethanol unter verminderem Druck abdestilliert, wonach der Rückstand erstarnte. Der erstarrte Rückstand wurde pulverisiert und mit einer Mischung aus Ether und einer kleinen Menge Ethanol gewaschen. Die Menge des nach dem Trocknen erhaltenen Produkts betrug 3,5 g; Schmp. 167-170 °C.

10



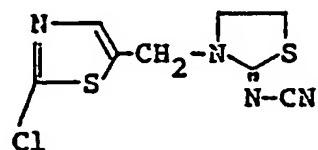
15

(Verbindung Nr. 65)

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)cysteamin (2,0 g) und Dimethylcyanodithiocimidocarbonat (1,3 g) wurden zu 50 ml Ethanol hinzugefügt. Im Stickstoff-Gasstrom wurde die Mischung 8 h unter Röhren zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurden etwa 2/3 des Ethanols unter verminderem Druck abdestilliert. Beim Stehenlassen des Rückstandes bei Raumtemperatur fiel das Endprodukt in Form von Kristallen aus. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Die Menge des erhaltenen Produkts betrug 2,4 g; Schmp. 128-129 °C.

Beispiel 3

30



35

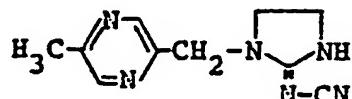
(Verbindung Nr. 69)

Nit 204

Eine Mischung aus 2-Cyanoiminothiazolidin (2,5 g), was-
 serfreiem Kaliumcarbonat (3,0 g), 2-Chloro-5-chloro-
 methylthiazol (3,3 g) und trockenem Acetonitril wurde
 unter gutem Rühren 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach der
 5 Reaktion wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck
 abdestilliert, und zu dem Rückstand wurde Dichloromethan
 hinzugefügt. Die Mischung wurde mit Wasser und mit einer
 10 1-proz. wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die
 Dichloromethan-Schicht wurde getrocknet und konzentriert.
 Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und
 getrocknet. Die Menge des erhaltenen Produkts betrug
 3,3 g; Schmp. 145-146 °C.

Beispiel 4

15



20

(Verbindung Nr. 54)

25

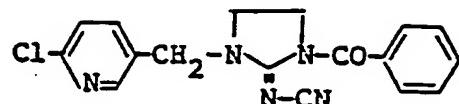
30 35

2-Cyanoiminoimidazolidin (2,2 g) wurde in 25 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, und Natriumhydrid (1 g) wurde in kleinen Portionen bei weniger als 10 °C hinzugefügt, und die Mischung wurde bei 10 °C gerührt, bis die Wasseroxyd-Entwicklung beendet war. Dann wurde eine Lösung von 2-Chloromethyl-5-methylpyrazin (2,8 g) in Dimethylformamid (10 ml) tropfenweise bei 10 °C zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eiswasser wurde zu der Mischung hinzugefügt, und der pH der wäßrigen Lösung wurde auf 7 eingestellt. Die wäßrige Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert, und die Dichloromethan-Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Konzentrieren des Dichloromethans wurde der verbleibende Feststoff aus verdünntem Ethanol

umkristallisiert, wonach 1,8 g des Endprodukts erhalten wurden; Schmp. 144-147 °C.

Beispiel 5

5



10

(Verbindung Nr. 89)

15

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin (2,4 g) wurde in 30 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, und Natriumhydrid (0,26 g) wurde bei 10 °C hinzugefügt.

20

Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet war. Dann wurde Benzoylchlorid (1,4 g) hinzugegeben, und die Mischung wurde 30 min bei 40 °C gerührt und dann in Eiswasser gegossen. Die wässrige Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert. Die Dichloromethan-Schicht wurde mit Wasser gewaschen, und das Dichloromethan wurde konzentriert. Der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach das Endprodukt erhalten wurde. Dessen Menge betrug 1,3 g; Schmp. 158-161 °C.

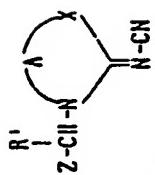
25

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen können in der gleichen Weise hergestellt werden, wie sie in den Beispielen 1 bis 5 beispielhaft dargestellt ist. Tabelle 1 offenbart auch die in den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Verbindungen.

30

35

Nit 204

Tabelle 1

| Verbindung Nr. | R' -C(=O)- | A | X | physikalische Stoff- charakteristika |
|-------------------|---------------|------------------------------------|----|---|
| 1 | | -CH ₂ CH ₂ - | NH | Schmp. 191 ~ 193°C |
| 2 | | -CH ₂ CH ₂ - | NH | Schmp. 214 ~ 216°C |
| 3 | | -CH ₂ CH ₂ - | NH | Schmp. 154 ~ 157°C |
| 4 | | -CH ₂ CH ₂ - | NH | Schmp. 167 ~ 170°C |
| 5 | | -CH ₂ CH ₂ - | NH | |
| 6 | | -CH ₂ CH ₂ - | NH | |

| | | | | | | |
|----|--|---|----|--------------------|--|--|
| | | | | | | |
| 7 | | ClH_3 - ClH_2ClH_2 - | NH | Schmp. 155~160°C | | |
| 8 | | $-(\text{CH}_2)_2$ - | NH | Schmp. 168~167.5°C | | |
| 9 | | $-\text{ClH}_2\text{CH}_2$ - | NH | Schmp. 174~178°C | | |
| 10 | | $-\text{ClH}_2\text{CH}_2$ - | NH | Schmp. 184~188°C | | |
| 11 | | $-(\text{CH}_2)_2$ - | NH | | | |
| 12 | | ClH_3 - $-\text{ClH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$ - | NH | | | |
| 13 | | $-\text{ClH}_2\text{CH}_2$ - | NH | | | |

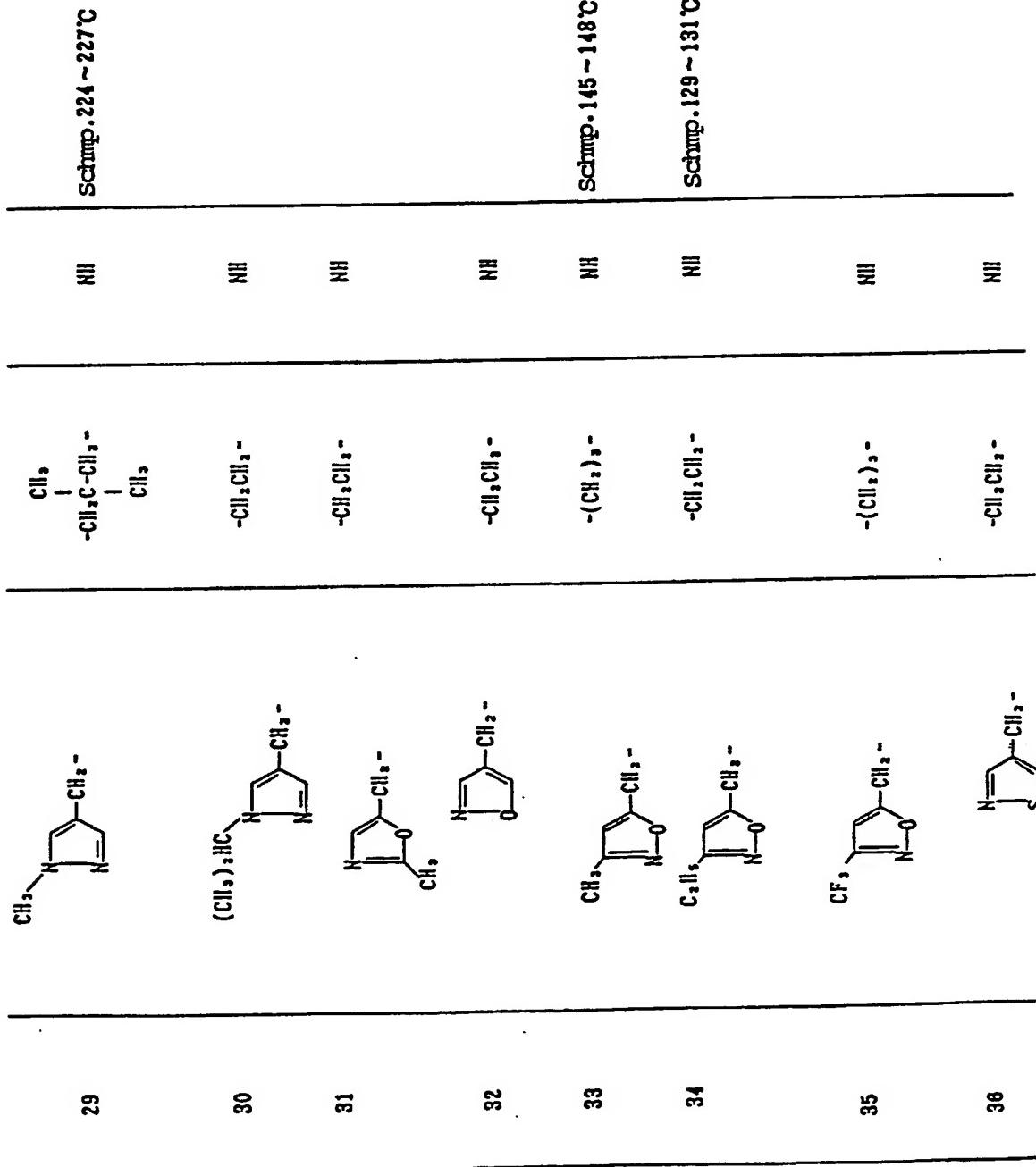
| | NH |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | -CH ₂ C≡C ₂ - |
| 14 | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | |

Nit 204

0235725

- 30 -

| 21 | | -CII ₂ ClI ₁ - | | | | | | |
|----|--|--------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| 22 | | -CII ₂ ClI ₁ - | | | | | | |
| 23 | | -ClI ₂) ₂ - | | | | | | |
| 24 | | -ClI ₂) ₃ - | | | | | | |
| 25 | | -ClI ₂ ClI ₁ - | | | | | | |
| 26 | | -ClI ₂ ClI ₁ - | | | | | | |
| 27 | | -ClI ₂ - | | | | | | |
| 28 | | -ClI ₂ - | | | | | | |



Schmp. 137 ~ 140°C

NH

NH

NH

NH

NH

NH

NH

NH

$-(\text{Cl}_2)_2-$

$-\text{Cl}_2\text{Cl}_2-$

$-(\text{Cl}_2)_2-$

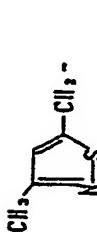
$-(\text{Cl}_2)_2-$

$-(\text{Cl}_2)_2-$

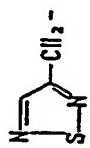
$-\text{Cl}_2\text{Cl}_2-$

$-(\text{Cl}_2)_2-$

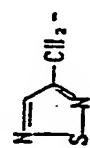
$-\text{Cl}_2\text{Cl}_2-$



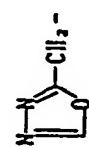
37



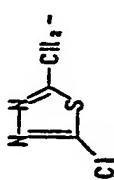
38



39



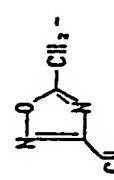
40



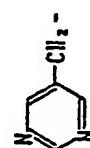
41



42



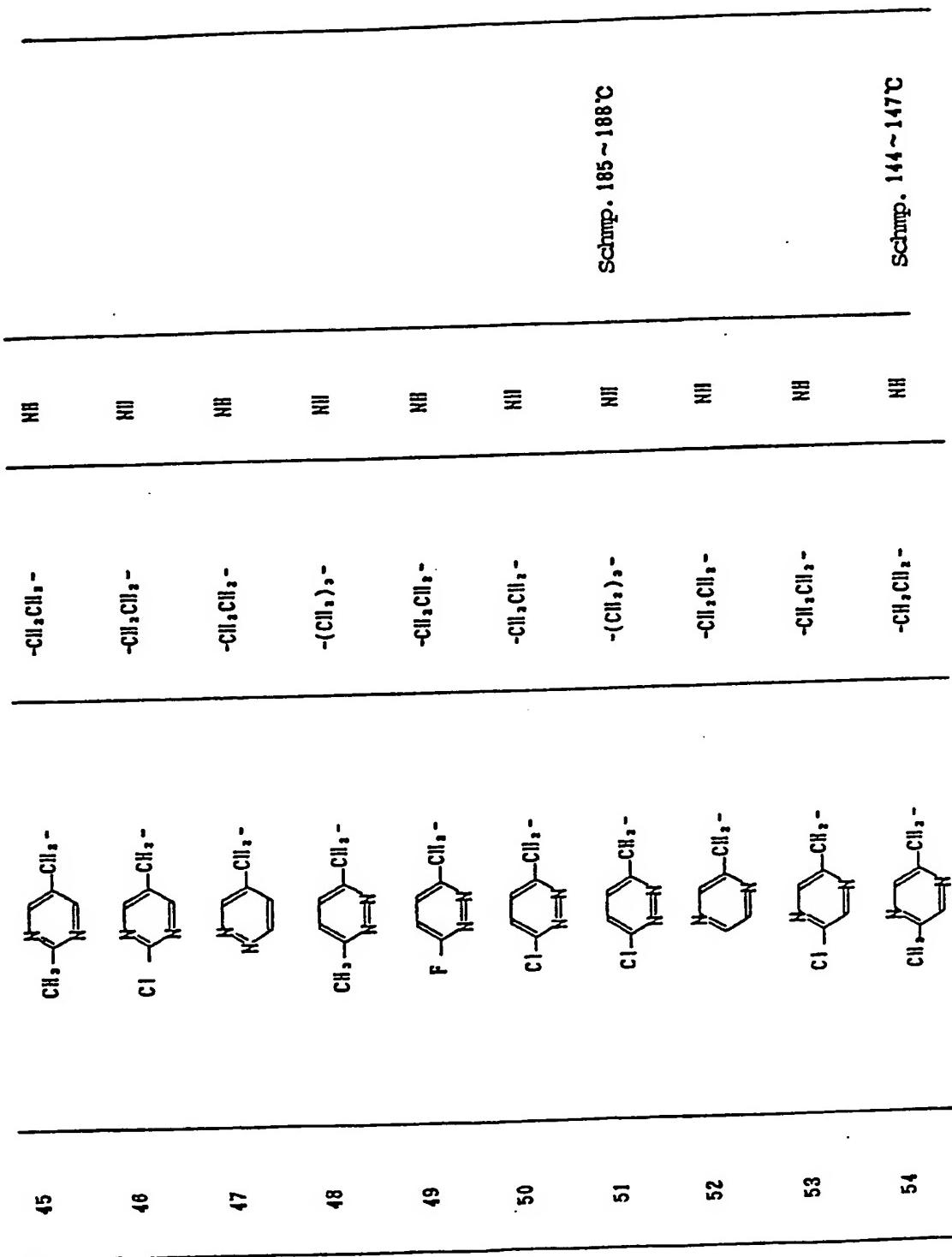
43



44

0235725

- 33 -



Nit 204

| 55 | | $\text{-CH}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{-}$ | | | $\text{N}-\text{C}(\text{Cl})_2$ | | | |
|----|--|--|--|--|------------------------------------|--|--|--|
| 56 | | $\text{-CH}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{-}$ | | | $\text{N}-\text{COC}(\text{Cl})_2$ | | | |
| 57 | | $\text{-CH}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{-}$ | | | $\text{N}-\text{COCH}_2\text{Cl}$ | | | |
| 58 | | $\text{-CH}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{-}$ | | | $\text{N}-\text{COC}(\text{Cl})_2$ | | | |
| 59 | | $\text{-CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{-}$ | | | | $\text{-CH}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{-}$ | | |
| 60 | | | | | | $\text{-CH}(\text{Cl})_2\text{S}-$ | | |
| 61 | | | | | $\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | | | |
| 62 | | | | | $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | | | |

| | S | S | S | S | S | S | S | S | S |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 63 | | | | | | | | | |
| 64 | | | | | | | | | |
| 65 | | | | | | | | | |
| 66 | | | | | | | | | |
| 67 | | | | | | | | | |
| 68 | | | | | | | | | |
| 69 | | | | | | | | | |
| 70 | | | | | | | | | |
| 71 | | | | | | | | | |

0235725

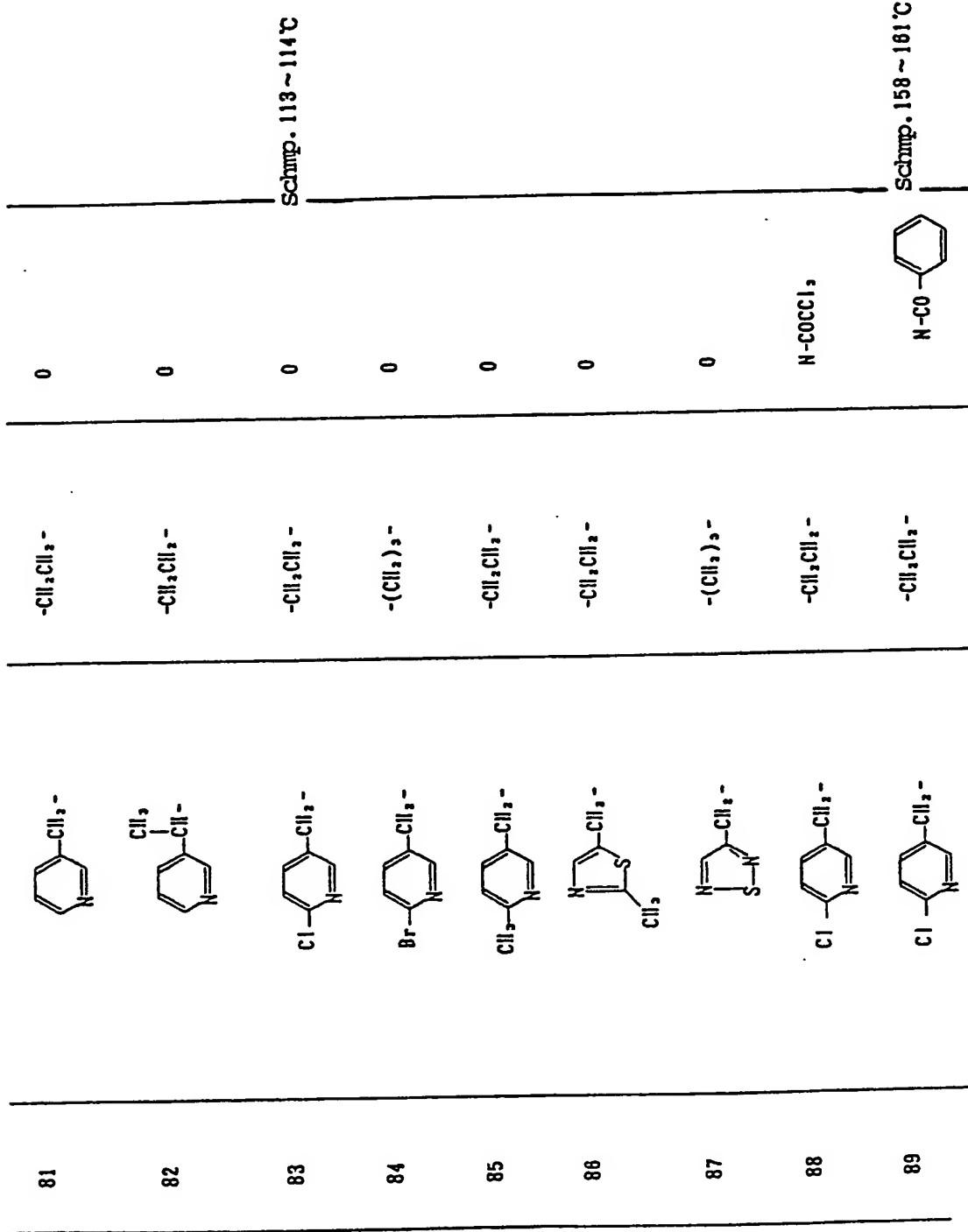
- 36 -

| | S | S | S | S | S | S | S | S | 0 |
|----|-------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 72 | <chem>O=C(Cl)c1cc(Cl)c(Cl)c1</chem> | <chem>-C(Cl)(Cl)S(=O)(=O)c1nc(Cl)sc1</chem> |
| 73 | | | | | | | | | |
| 74 | | | | | | | | | |
| 75 | | | | | | | | | |
| 76 | | | | | | | | | |
| 77 | | | | | | | | | |
| 78 | | | | | | | | | |
| 79 | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | |

Nit 204

0235725

- 37 -



Nit 204

- 38 -

0235725

Sachādm. 138 ~ 140.C



Nit 204

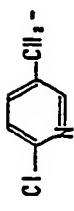
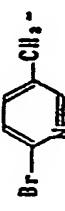
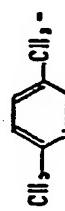
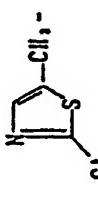
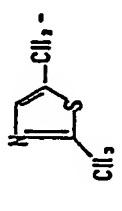
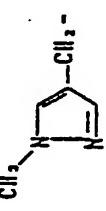
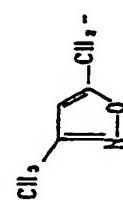
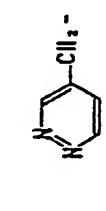
0235725

- 39 -

Schmp. 130 ~ 134°C

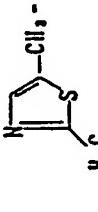
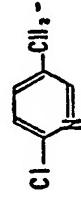
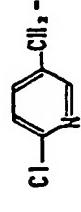
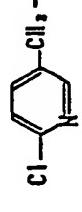
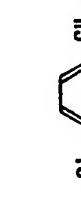
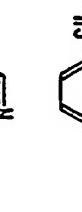
| | | |
|-----|--|---|
| 98 | | -C(Cl) ₂ , - |
| 99 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |
| 100 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |
| 101 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |
| 102 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |
| 103 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |
| 104 | | CHCl ₂ |
| 105 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |
| 106 | | -CHCl ₂ , C(Cl) ₂ , - |

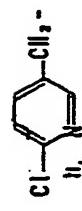
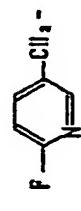
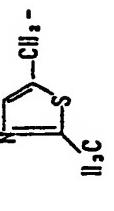
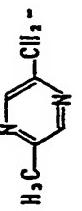
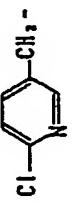
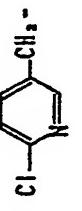
Nit 204

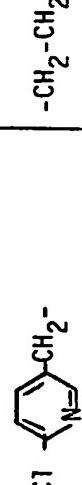
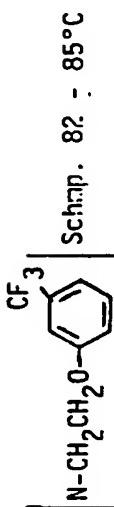
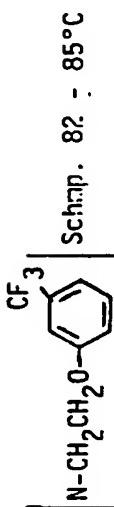
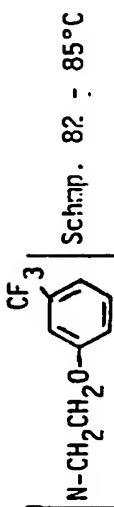
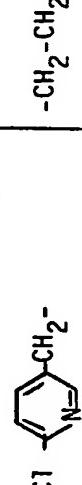
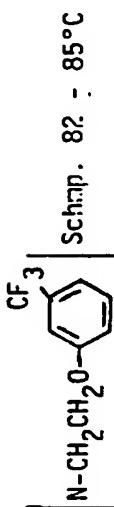
| | | schmp. 74 ~ 78°C | | | | | | | |
|-----|---|---------------------------------|---|--|--|--|--|--|--|
| 107 |  | $-\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 108 |  | $-\text{ClH}_2\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 109 |  | $-\text{ClH}_2\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 110 |  | $-\text{ClH}_2\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 111 |  | $-\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 112 |  | $-\text{ClH}_2\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 113 |  | $-\text{ClH}_2\text{ClH}_2$, - | | | | | | | |
| 114 |  | $-\text{ClH}_2\text{ClH}_2$, - | 0 | | | | | | |

0235725

- 41 -

| | | | | | | |
|-----|---|---------------------------------------|---|-----|------------------|--|
| 115 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | 0 | HII | Schmp. 185~190°C | |
| 116 |  | -(CH ₂) ₆ -, - | | | | |
| 117 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| 118 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| 119 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| 120 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| 121 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| 122 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| 123 |  | -CH ₂ CH ₂ -, - | | | | |
| | | nH 1.6145 | | | | |

| | | | |
|-----|---|------------|--------------------|
| 124 |  | -Cl, Cl, - | N-Cl, Cl = Cl, |
| 125 |  | -Cl, Cl, - | N-Cl, C = Cl |
| 128 |  | -Cl, Cl, - | N-Cl, Cl, CN |
| 127 |  | -(Cl), - | Schmp. 141 ~ 145°C |
| 128 |  | -Cl, Cl, - | Schmp. 85 ~ 90°C |
| 129 |  | -Cl, Cl, - | Schmp. 161 ~ 163°C |
| 130 |  | -Cl, Cl, - | n 1.5880 |

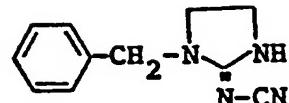
| | | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|--|---|---|--|--|---|--|-------------------|--------------------|
| 131 |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ | $\text{H}_3\overset{\text{C}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\text{N}^+\text{O}^- \text{CH}_2^-$ |  | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$ |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-$ | $n_D^{20} 1.5667$ | Schmp. 82 - 85°C |
| 132 |  | $-\text{(CH}_2)_3-$ | $\text{H}_3\overset{\text{C}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\text{N}^+\text{O}^- \text{CH}_2^-$ |  | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$ |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-$ | $n_D^{20} 1.5446$ | Schmp. 119 - 121°C |
| 133 |  | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$ | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$ |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-$ | $n_D^{20} 1.5446$ | Schmp. 119 - 121°C |
| 134 |  | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$ | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ |  | $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-$ | $n_D^{20} 1.5446$ | Schmp. 119 - 121°C |

Verwendungsbeispiele

Vergleichsverbindungen des nächstliegenden Standes der Technik:

5

W-1:

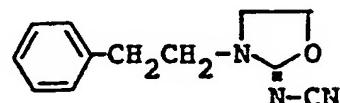


10

(beschrieben in der JP-OS 91064).

W-2:

15

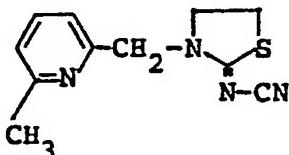


(beschrieben in dem oben zitierten Patent-Dokument).

20

Q-1:

25



(beschrieben in der JP-OS 196877/1984).

30

35

Nit 204

Beispiel 6 (Biologischer Test)Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten grünen Reis-Blattwanzen (Nephrotettix cincticeps):

5

Herstellung einer Test-Chemikalie:

| | | |
|----------------|---------------------------------|--------------|
| Lösungsmittel: | Xylol | 3 Gew.-Teile |
| Emulgator: | Polyoxyethylen-alkylphenylether | 1 Gew.-Teil |

10 Zur Herstellung einer Formulierung eines geeigneten Wirkstoffs wurde 1 Gew.-Teil des Wirkstoffs mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt, und die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

15

Test-Verfahren:

Eine Wasser-Verdünnung des Wirkstoffs mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare der Reis-Kleinzikade eines Stammes, der gegen Organophosphat-Chemikalien Resistenz zeigte, ausgesetzt wurden. Die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt. Zwei Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

35 Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen

gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit: Verbindungen Nr. 4, 5, 8, 9, 25, 27, 54, 65, 67, 69, 79.

5

Beispiel 7 (Biologischer Test)

Test mit Laternenträgern

Test-Verfahren:

10 Eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in dem vorhergehenden Beispiel beschrieben, hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare des braunen Laternenträgers (*Nilaparvata lugens*) eines Stammes, der gegen Organophosphat-Chemikalien Resistenz zeigte, wurden unter dem Korb ausgesetzt, und die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt. Zwei Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

25
30 In der gleichen Weise wurde das Tötungsverhältnis für den Weißrücken-Laternenträger (*Sogatella furcifera*) und den organophosphat-resistenten kleineren braunen Laternenträger (*Laodelphax striatellus*) berechnet.

35 Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit gegen braune Laternenträger, braune

Nit 204

kleinere Laternenträger und Weißrücken-Laternenträger:
Verbindungen Nr. 4, 5, 8, 9, 25, 27, 65, 67.

Beispiel 8 (Biologischer Test)

5

Test mit grünen Pfirsichblattläusen (*Myzus persicae*), die gegen Organophosphat- und Carbamat-Chemikalien Resistenz zeigten:

10

Test-Verfahren: Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organophosphate und Carbamate Resistenz zeigten, wurden auf Auberginen-Setzlingen (braune längliche Varietät) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen von 15 cm Durchmesser gezogen worden waren, und zwar mit einer Befallsrate von etwa 200 Individuen pro Setzling. Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine Wasser-Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 6 beschrieben hergestellt worden war, in genügenden Mengen mit Hilfe einer Spritzpistole aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28 °C stehen gelassen. 24 h nach dem Sprühen wurde das Tötungsverhältnis berechnet. Der vorstehende Test wurde mit zwei Wiederholungen durchgeführt.

25

Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit gegen *Myzus persicae*: Verbindungen Nr. 4, 5, 25, 27, 65, 67, 69.

35

Nit 204

Die in den Beispielen 6, 7 und 8 dargestellten biologischen Tests sind nur typische Beispiele für die Verwendung der Verbindungen der vorliegenden Erfindung als Insektizide. Die hierin gezeigten Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind typische Beispiele, und der Nutzwert der Erfindung ist nicht allein auf diese Beispiele beschränkt.

10

15

20

25

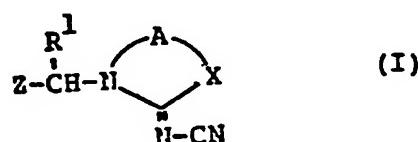
30

35

Nit 204

Patentansprüche

1. Heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



in der

- R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe -N-R² oder -CH-R³ bezeichnet, worin
 - R² ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
 - R³ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und
- z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.

2. Heterocyclische Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

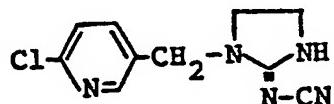
- R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,
- A eine Ethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe $\text{-N}^{\prime}\text{-R}^2$ oder -CH-R^3 bezeichnet, worin
- R² ein Wasserstoff-Atom, eine C₁-C₄-Alkyl-Gruppe, die durch einen aus Halogenen, C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen, C₁-C₄-Alkylthio-Gruppen und Cyano ausgewählten Substituenten substituiert sein kann, eine C₂-C₄-Alkenyl-Gruppe, eine C₂-C₄-Alkinyl-Gruppe, eine Pyridylmethyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Benzyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Formyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit 1 bis 2-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, die durch Halogen substituiert sein kann, eine Phenylcarbonyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Alkoxy- oder Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit 1 bis 4-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, eine Phenoxy carbonyl-Gruppe, eine C₁-C₄-Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch Halogen substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet und
- R³ ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, und
- Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei oder drei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von

denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus Halogen-Atomen, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

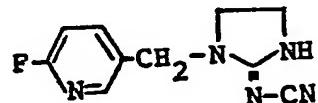
3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- R¹ ein Wasserstoff-Atom bezeichnet,
 - A eine Ethylen- oder Trimethylen-Gruppe bezeichnet,
 - X ein Schwefel-Atom oder die Gruppe -NH bezeichnet und
 - Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus dem Fluor-Atom, dem Chlor-Atom, dem Brom-Atom, der Methyl-Gruppe, der Methoxy-Gruppe, der Methylthio-Gruppe, der Trifluoromethyl-Gruppe, der Trifluoromethoxy-Gruppe, der Methylsulfonyl-Gruppe, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

4. Heterocyclische Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 3,
ausgewählt aus den nachstehenden Verbindungen:

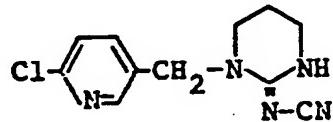
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der
Formel



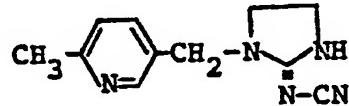
1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der
Formel



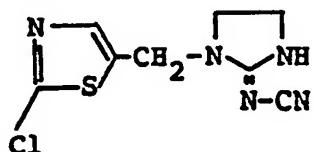
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-
pyrimidin der Formel



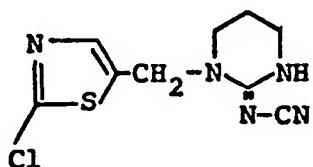
1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der
Formel



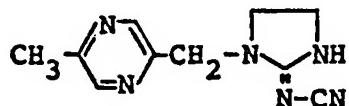
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin
der Formel



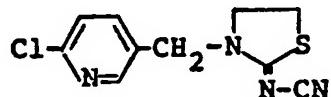
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-
pyrimidin der Formel



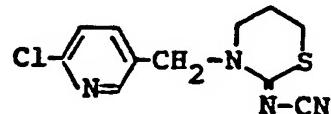
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin
der Formel



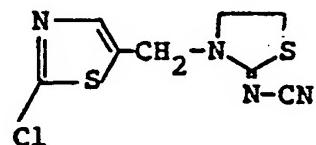
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der
Formel



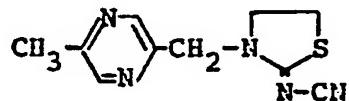
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-2H-1,3-thiazin der Formel



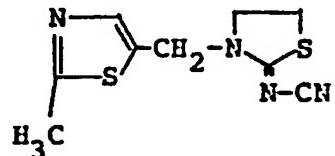
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



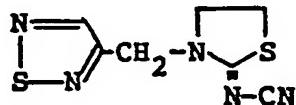
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



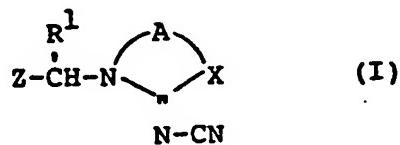
1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



und 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



5. Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen
der Formel (I)



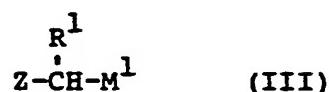
in der

- R^1 ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
 - A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,
 - X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe $-N-R^2$ oder $-CH-R^3$ bezeichnet, worin
 - R^2 ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
 - R^3 ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und
 - Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet,
- dadurch gekennzeichnet, daß

a) Verbindungen der Formel (II)



in der A und X die angegebenen Bedeutungen haben,
mit Verbindungen der Formel (III)

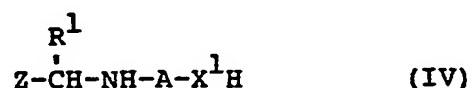


in der R^1 und z die oben angegebenen Bedeutungen
haben und M^1 für ein Halogen-Atom oder die Gruppe
 $-\text{OSO}_2-\text{M}^2$ steht, in der M^2 eine niedere Alkyl-Gruppe
oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und erfor-
derlichenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt
werden oder,

- b) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) ein Sauer-
stoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe $-\overset{|}{\text{N}}-\text{R}^4$
bezeichnet, in der R^4 für ein Wasserstoff-Atom, eine
Alkyl-Gruppe, die substituiert sein kann, eine
Alkenyl-Gruppe oder eine Alkinyl-Gruppe steht, wobei
in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IV) X
durch das Symbol X^1 ersetzt ist,

Verbindungen der Formel (IV)



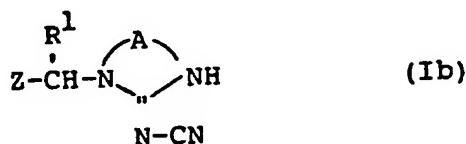
in der R^1 , A, z und X^1 die angegebenen Bedeutungen
haben, mit Verbindungen der Formel (V)



in der R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder zwei R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden oder,

- c) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) die Gruppe $-\overset{\cdot}{N}-R^2$ bezeichnet, in der R^2 für eine Acyl-Gruppe steht, die substituiert sein kann, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (VI) R^2 durch das Symbol R^5 ersetzt ist,
Verbindungen der Formel (Ib)



in der R^1 , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (VI)



in der R^5 die oben angegebene Bedeutung hat und Hal ein Halogen-Atom bezeichnet,
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und einer Base umgesetzt werden.

6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine heterocyclische Verbindung der Formel (I) enthalten.

7. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Verbindungen der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung neuer heterocyclischer Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung schädlicher Insekten.
9. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.